

APPLICATION DES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES A L'ANALYSE DE L'HUILE D'OLIVE

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue le 3 janvier 1938, à Nancy

PAR

Louis-Jean ROUZIUX,

Né le 31 décembre 1912, à Morez (Jura)

PRÉSIDENT : M. SEYOT, *doyen honoraire, professeur*

SUFFRAGANTS { M^{lle} FRANÇOIS, *chargée de cours magistral*
M. DONZELOT, *chargé de cours*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
29, rue Claude-Pouillet, 29



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**APPLICATION DES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES
A L'ANALYSE DE L'HUILE D'OLIVE**

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN :

M. PASTUREAU, O. ✱, I. Q, ✚

ASSESEUR :

M. LASSEUR, ✱, I. Q, ✚

PROFESSEURS :

MM. DOURIS, I. Q, ✚, ✚..... Toxicologie.
 PASTUREAU, O ✱, I Q, ✚ Pharmacie chimique
 SEYOT, ✱, ✚, I Q, ✚, ✚.. Histoire naturelle.
 LASSEUR, ✱, I. Q, ✚..... Microbiologie.
 N..... Matière médicale.
 N..... Chimie organique.
 N..... Pharmacie galénique.

CHARGÉS DE COURS MAGISTRAUX :

M. MEUNIER Pharmacie galénique.
 M^{lle} FRANÇOIS..... Matière médicale.
 M. KAYSER Chimie biologique.

CHARGÉS DE COURS :

MM. VERNIER, I. Q Zoologie.
 CORDEBARD, ✚, I. Q Analyse chimique.
 DONZELOT Physique. — Chimie minérale.
 MARCHAL Hydrologie.
 RICHARD..... Chimie organique.

CHEFS DE TRAVAUX :

MM. VERNIER, I. Q Microbiologie et Parasitologie.
 CORDEBARD, ✚, I. Q Chimie et Analyse chimique.
 STEIMETZ, Q Micrographie.
 DONZELOT (chargé de tr.)... Physique.
 RICHARD (chargé de tr.)... Pharmacie.
 LASCEVE (chargé de tr.).... Chimie biologique et Toxicologie.

SECRÉTARIAT :

M. TRIBOLET, I. Q..... Secrétaire.

DOYENS HONORAIRES :

MM. BRUNTZ, O. ✱, ✚, I. Q,
 O. ✚, ✚, ✚ Recteur de l'Université de Nancy
 SEYOT, ✱, ✚, I. Q, ✚, ✚... Professeur d'Histoire naturelle.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. GRELOT, ✱, I. Q, ✚.
 BRUNTZ, O. ✱, ✚, I. Q, O. ✚, ✚, ✚.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, ✱, I. Q Chimie et Toxicologie.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

APPLICATION DES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES A L'ANALYSE DE L'HUILE D'OLIVE



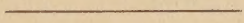
THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue le 3 janvier 1938, à Nancy

PAR

Louis-Jean ROUZIUX,

Né le 31 décembre 1912, à Morez (Jura)



PRÉSIDENT : M. SEYOT, *doyen honoraire, professeur*

SUFFRAGANTS { M^{lle} FRANÇOIS, *chargée de cours magistral*
M. DONZELOT, *chargé de cours*



BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
29, rue Claude-Pouillet, 29

—
1937



A MONSIEUR ARCAY

Maitre de conférences adjoint à la Faculté

Professeur suppléant à l'Ecole de Pharmacie de Besançon

A LA MEMOIRE DE MA SŒUR

A MES PARENTS

A MON FRERE

J'ai l'agréable devoir de remercier tous ceux qui m'ont apporté dans mon travail, l'appui de leurs conseils, de leur bienveillance et de leur autorité scientifique :

M. le docteur Ledoux, directeur de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Besançon qui m'a autorisé à travailler dans son laboratoire de clinique de l'Hôpital de Besançon,

M. le Doyen Seyot, qui m'a fait l'honneur de présider la soutenance de ma thèse,

M^{lle} M.-Th. François, chargée de cours magistral, qui ne m'a pas ménagé ses conseils, qui a mis spontanément à mon service ses nombreuses relations, pour me procurer des échantillons d'huile d'olive authentique et d'origine connue, qui a suivi, et guidé mes recherches et qui a bien voulu faire partie de mon jury,

M. Donzelot, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, aussi membre de mon jury, qui s'est personnellement intéressé à mon travail,

M. Dubrisay, ingénieur en chef des Manufactures de l'Etat, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers et à l'Ecole Polytechnique, qui a mis à ma disposition ses nombreux travaux sur la Capillarité,

Je dois une mention particulière à M. Arcay, maître de conférences adjoint à la Faculté des sciences de Besançon, professeur suppléant à l'Ecole de Médecine et Pharmacie, qui m'a proposé le sujet, qui n'a cessé de me témoigner sa bienveillance et a personnellement conseillé mes recherches.

Ma tâche n'a été possible que grâce à la possession d'échantillons parfaitement bien déterminés. Il m'est très agréa-

ble de remercier ici M. Miège, Directeur des Services agricoles à Rabat, qui a pris la peine de me les envoyer, et de M. le Directeur de l'Office Tunisien de l'Huile d'Olive à Sfax, grâce auxquels j'ai pu travailler sur des bases certaines.

Je tiens également à remercier de leur enseignement mes Maîtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy et de l'Ecole de Besançon.

Que tous veuillent bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'appliquer les phénomènes dus à la tension superficielle à la recherche de la pureté de l'huile d'olive. Déjà M. F. Ramahenina Ranaivo dans sa thèse de doctorat en Pharmacie (Montpellier 1933) avait montré quel parti on peut tirer de cette méthode pour l'analyse des huiles. Mais il n'avait pas à sa disposition l'appareil perfectionné qui est offert actuellement aux chercheurs et, tout en tenant compte des résultats qu'il apporte, il n'était pas superflu, semble-t-il, d'entreprendre de nouvelles recherches.

Nous avons été conduit à étudier comparativement les huiles de sésame, de colza, d'arachide, de coton et de vaseline qui sont employées dans la falsification de l'huile d'olive. On nous permettra d'insister sur l'opportunité d'une telle étude. L'huile d'olive, en effet, possède des caractères organoleptiques et parfois une composition chimique variable suivant son origine géographique et la méthode adoptée pour sa fabrication.

Quelques exemples illustreront ces affirmations. On sait que pour une même région, comme la Tunisie, les huiles récoltées au sud, dans la région de Sfax sont plus riches en glycérides d'acides saturés que les huiles de la région côtière (Tunis, Bizerte). Les premières, transportées au Nord, cristallisent abondamment dès les premiers froids ; on peut en séparer facilement « des margarines » solides.

S'il s'agit d'autre part du traitement des fruits récoltés dans la même oliveraie, on peut obtenir plusieurs qualités

d'huile, reconnues d'ailleurs par des dénominations commerciales: huiles de 1^{re}, 2^e, 3^e pression,, huile de grignon, huile d'enfer, de ressence, etc. (ces dernières qualités sont devenues beaucoup plus rares). Toutes ne sont pas comestibles et quelques-unes présentent une acidité libre assez élevée. La méthode de préparation (méthode indigène consistant à abandonner à la fermentation les fruits avant leur expression, méthode européenne qui soumet au moulin les olives dès leur récolte) contribue, pour une large part, aux caractères divers du produit final. Il nous a été possible d'examiner 33 échantillons originaires de Tunisie ou du Maroc.

Nous avons employé simultanément les deux méthodes les plus usuelles : la méthode des gouttes et celle de l'arrachement, sous la forme mise au point de M. Lecomte du Noüy avec son tensiomètre automatique. Après avoir dans un premier chapitre, rappelé les généralités et les méthodes de mesure de la tension superficielle, nous nous sommes arrêté au plan suivant :

1^o Etude de la tension superficielle des divers échantillons d'huile d'olive et des différentes huiles,

2^o Etudes de la tension superficielle d'une émulsion d'huile,

3^o Etude de la tension interfaciale de l'huile et de l'eau en fonction du Ph de la phase aqueuse,

4^o Etude de la tension interfaciale d'une solution benzénique d'huile par la méthode de l'indice émulsif.

CHAPITRE PREMIER

TENSION SUPERFICIELLE DÉFINITION ET MÉTHODES DE MESURES

§ 1. **DÉFINITION.** La surface des liquides présente des propriétés particulières, qui permettent de l'assimiler à une pseudo membrane. Elle diffère cependant d'une membrane réelle par ce fait que la force nécessaire pour maintenir au contact les deux lèvres d'une coupure, est à la fois indépendante de l'orientation de la section et de son ordre de grandeur. Cette force par centimètre de longueur étant une constante, a reçu un nom particulier : *c'est la tension superficielle*. Elle s'exprime dans le système CGS en dynes par centimètre et sa valeur numérique est la même que l'énergie superficielle exprimée en ergs par centimètre carré.

§ 2. **HYPOTHÈSES EXPLICATIVES.** Laplace expliquait l'existence de cette tension superficielle par l'attraction entre elles des molécules supposées sphériques. Les forces d'attraction équilibrées, au sein du liquide, donnaient lieu à la surface à une composante dirigée vers l'intérieur du liquide.

Les travaux récents de **Langmuir** (1) et de son école conduisent, au contraire, à considérer cette pseudo-membrane comme constituée par une couche monomoléculaire de cellules orientées, formant un revêtement analogue à une sorte de pavage. L'orientation des molécules de surface serait provoquée par des attractions d'ordre chimique. La plupart des molécules en effet, comportent deux sortes, d'éléments distincts : les uns susceptibles d'être adsorbés par le liquide lui-même, les autres n'ayant d'affinité que pour leurs semblables. C'est ainsi que l'acide oléique s'étale sur l'eau en une couche monomoléculaire, les groupements oxhydryles comme les carboxyles et les liaisons éthyléniques, étant fortement attirés par l'eau. On comprend que le benzène ne possédant pas de tels groupements reste sur l'eau en forme de gouttelettes.

§ 3. **JUSTIFICATION.** Cette hypothèse, qu'il a été possible d'étendre à la tension superficielle des corps purs trouve sa justification dans le fait que l'énergie superficielle totale, rapportée à l'unité de surface est, à peu près indépendante des poids moléculaires pour les corps organiques appartenant à une série homologue, et dans ce fait que les rayons X révèlent l'existence des lames minces sur une surface plane. On a constaté que les molécules s'orientent parallèlement les unes par rapport aux autres, les extrémités se plaçant en outre dans des plans équidistants (2).

La tension superficielle intervient dans l'explication d'un très grand nombre de phénomènes de telle sorte qu'il existe de nombreuses méthodes pouvant être proposées pour sa détermination.

§ 4. **INFLUENCE DU TEMPS.** A priori, ces méthodes ne peuvent pas être équivalentes. Ainsi dans le traité de Freundlich (3) nous trouvons que, malgré le soin apporté dans les mesures par des opérateurs entraînés et consciencieux, on indique pour l'eau à 18° des valeurs de tension superficielle s'échelonnant de 73 dynes à 76,8. On conçoit

en effet, que lorsqu'on vient de déformer un liquide soit par agitation, soit par transvasement, il faille un certain temps pour permettre aux molécules de la couche superficielle de s'orienter. Ceci nous conduit à classer les méthodes de détermination en méthodes *statiques* pour lesquelles l'orientation est complètement terminée : méthodes des tubes capillaires d'après la loi de Jurin, et d'arrachement ; en méthodes *cinématiques* pour lesquelles l'orientation n'est pas faite : méthode des rides et des veines oscillantes ; enfin *méthodes mixtes*, l'orientation étant plus ou moins avancée : méthodes des gouttes et des bulles dans un liquide.

§ 5. PRINCIPALES MÉTHODES DE MESURES DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

1^o **MÉTHODE DES TUBES CAPILLAIRES (3) : Jurin**
a montré que la hauteur h à laquelle un liquide s'élève dans un tube étroit est inversement proportionnelle à sa section : soit r le rayon du tube capillaire, d le poids spécifique du liquide, h la hauteur d'ascension on a :

$$2 \frac{f}{d} = r \left(h + \frac{1}{3} r \right)$$

et en négligeant les termes en r^2

$$f = \frac{d r h}{2}$$

Un simple tube bien calibré de 0^{mm}1 et d'une quinzaine de centimètres de longueur suffit : après l'avoir nettoyé par macération dans le mélange sulfo-chromique, on plonge son extrémité inférieure dans un petit cristalliseur de 5 centimètres de diamètre rigoureusement propre, contenant le liquide ; on aspire celui-ci de façon à mouiller le tube sur une dizaine de centimètres. Le tube étant fixé bien verticale-

ment, on mesure au cathétomètre le niveau du liquide au-dessus de la surface libre dans le cristalliseur. Comme il est difficile de viser directement cette surface, on utilise l'artifice d'une tige de longueur connue, pointue aux deux extrémités, portant dans son milieu un filetage qui permet, par simple rotation dans un écron fixé sur l'appareil supportant le cristalliseur, d'amener son extrémité inférieure au contact du liquide, l'extrémité dépassant les bords du cristalliseur servant de point de repère pour mesurer la hauteur du liquide.

2^o MÉTHODE DES RIDES (4).

Une pointe de verre fixée à l'extrémité d'un diapason vibrant produit à la surface d'un liquide une série de rides concentriques. En désignant par N le nombre de vibrations à la seconde, l la distance de deux rides, g l'accélération de la pesanteur, d le poids spécifique du liquide, **Lord Rayleigh** a montré que l'on obtenait

$$f = \frac{N^2 l^3 d}{2 \pi g}$$

Dans un vase à fond plat, on produit une série d'ondes, disposées suivant des circonférences concentriques. On mesure au comparateur horizontal la distance séparant deux nœuds, en éclairant le liquide au moyen d'une lampe au néon, excitée suivant la fréquence du diapason (méthode stroboscopique) la longueur d'onde l est le double de cette distance.

3^o MÉTHODE DES VEINES LIQUIDES OSCILLANTES (5).

Si nous laissons un liquide s'écouler d'un ajustage ellipsoïdal, la veine obtenue n'est pas cylindrique mais présente une succession d'étranglements et de renflements analogues

à des nœuds et des ventres de vibration. En prenant la longueur l entre les deux ventres ou les deux nœuds, lord **Rayleigh** a obtenu la formule suivante ;

$$f = A \pi^2 d \frac{V^2}{l^2}$$

On mesure la distance de deux nœuds au cathétomètre, en éclairant le liquide par une lampe au néon entretenue comme précédemment, la fréquence étant réglée pour que la veine liquide paraisse rigoureusement immobile.

4^o MÉTHODE DE LA PRESSION INTÉRIEURE DES BULLES (6).

Si, au moyen d'un tube fin, nous formons à l'intérieur d'un liquide des bulles de gaz en désignant par r le rayon du tube, p la pression du gaz, nous obtenons :

$$f = \frac{1}{2} p \left(1 - \frac{2}{3} \frac{d}{p} - \frac{1}{6} \frac{r^2 d^2}{p^2} \right)$$

L'appareil de **Czapek**, le plus utilisé est un manomètre capillaire dont la partie principale est un tube capillaire de quelques millimètres de longueur et d'un millimètre de diamètre dont l'extrémité libre a la forme d'une demi-sphère. Le capillaire est réuni à un manomètre à eau dont une des branches est surmontée d'un petit réservoir avec lequel elle communique par un robinet permettant un écoulement d'eau lent et continu. L'air chassé s'échappe dans le liquide étudié par le capillaire, dont la hauteur d'immersion doit être connue, puisqu'il faut retrancher la pression ainsi exercée à l'extrémité du capillaire, de la hauteur d'eau lue sur l'appareil. Pour faire une mesure, on note la pression correspondante au moment où la bulle commence à se former et on la compare à celle nécessaire pour former

la bulle dans l'eau pure dans les mêmes conditions (7).

5° MÉTHODE DES GOUTTES (8)

Si un liquide s'écoule lentement d'un tube capillaire, il se forme des gouttes qui se séparent au moment où leur poids p est rigoureusement égal à la force qui s'exerce le long du cercle de gorge. En admettant que le rayon r du cercle de gorge se confonde avec le rayon intérieur du tube on peut écrire :

$$\begin{aligned} p &= 2 \pi r f \\ \text{ou} \\ p &= k f \end{aligned}$$

k étant la constante dépendant de l'instrument. C'est la loi trouvée expérimentalement par **Tate**.

En réalité, l'écoulement doit être lent si nous voulons éliminer les forces autres que la pesanteur et la tension superficielle.

D'autre part, le rayon du cercle de gorge est toujours différent de celui de l'orifice. On a remplacé la formule de **Tate** par d'autres plus ou moins complexes. Il est beaucoup plus simple d'opérer par comparaison avec un élément type, l'eau par exemple, de façon à éliminer la constante dépendant de l'instrument. C'est la méthode employée par **Duclaux**.

Cet auteur se servait d'une pipette contenant exactement 5 cm³ d'eau distillée à 15° et munie d'un ajustage capillaire de façon que l'instrument donne 100 gouttes. Plus simplement on peut se servir d'une burette graduée et l'on compte le nombre de gouttes correspondant à un volume constant. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée par M. **Dubrisay**.

6° MÉTHODE D'ARRACHEMENT (9 et 10).

On amène au contact d'un liquide un anneau de surface S et de contour l . En le suspendant à une extrémité du fléau d'une balance, on détermine le poids P qui provoque l'arrachement.

On a :

$$P = l f + S \sqrt{2 f d}$$

c'est sur ce principe qu'est construit le tensiomètre de **M. Lecomte du Noüy**.

L'appareil est composé d'une balance de torsion, l'anneau est en platine irridié, un petit microscope permet de vérifier si le bras de levier est rigoureusement horizontal. Le fil de torsion est commandé soit par un bouton à main, soit par un moteur électrique très démultiplié. Sitôt la rupture obtenue, le bras de levier se relève et coupe le courant du moteur. Par cette méthode le facteur individuel est totalement éliminé. Le fil de torsion entraîne un vernier qui se déplace devant un cadran gradué en dynes. L'étalonnage se fait soit en chargeant l'anneau d'un poids connu, soit en opérant sur l'eau bidistillée, la tension superficielle étant de 73,7 dynes à 18°.

§ 6. Les méthodes de mesure de la tension superficielle n'étant pas comparables, il résulte, que dans un travail, il est toujours nécessaire de mentionner les méthodes employées et de ramener les résultats trouvés à un liquide type, facile à obtenir rigoureusement pur : *on emploie toujours l'eau.*

Quand nous mesurons la tension superficielle à la surface de séparation d'un liquide ou d'un gaz, nous opérons non pas sur un liquide pur, mais sur une solution de gaz dans ce liquide. Pour déterminer la constante caractéristique du corps étudié, il faudrait donc opérer en contact non pas

avec un gaz quelconque, mais avec la vapeur du liquide (4).

En pratique, quand on opère dans l'air, la correction est insignifiante et on n'en tient pas compte. La tension superficielle est toujours mesurée, sauf indications contraires, à la surface de séparation liquide-air.

7^o CAUSES D'ERREUR (12).

Les causes d'erreur dans la mesure des tensions superficielles sont dues surtout au défaut de la propreté des instruments. Nous avons toujours opéré avec de la verrerie soumise à une macération de deux heures dans du mélange sulfo-chromique bouillant, rincée ensuite à l'eau bidistillée, séchée dans une étuve, puis flambée à un bec de Bunsen.

Nous avons préparé au laboratoire l'eau bidistillée, d'abord par distillation dans un appareil en Pyrex, puis par redistillation dans un appareil en quartz. Elle était conservée dans des récipients en verre pyrex préalablement lavés avec le mélange sulfo-chromique et prélevée suivant le conseil de **M. Lecomte de Noüy**, par siphonnage (12).

CHAPITRE II

TENSION SUPERFICIELLE

§ 1. MÉTHODE DES GOUTTES (13).

Nous avons vu précédemment que la tension superficielle est donnée dans la méthode des gouttes par la formule

$$f = \frac{p}{2 \pi R}$$

Pour éliminer le facteur propre à chaque instrument on opère par comparaison avec un liquide type l'eau par exemple.

Pour connaître le poids de la goutte, **Duclaux** recommande de compter le nombre n de gouttes fournies par un volume V du liquide de densité d

On aura

$$f = \frac{V}{n} \times \frac{d}{2 \pi R}$$

et avec le liquide de comparaison

$$f' = \frac{V}{n'} \times \frac{d'}{2 \pi R}$$

$$V = \frac{2 \pi R f' n'}{d'} = \frac{2 \pi R f n}{d}$$

$$f = \frac{n'}{n} \times \frac{d}{d'} \times f'$$

Les densités des différents échantillons d'huile ont été mesurées par la méthode du flacon. A la température de l'expérience la burette dont nous nous servions a donné 101 gouttes d'eau distillée pour 5 centimètres cubes. La densité de l'eau a 19° est de 0,998, sa tension superficielle 73,7. Voici les résultats obtenus avec les diverses huiles d'olive dont nous disposons.

TABLEAU I
TEMPÉRATURE 19°

ÉCHANTILLONS	Acidité en acide oléique %	Tension superficielle en dynes	
		par arra- chement	méthode des gomites
N° 1 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive variété « Beri » de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936	4,90	34,9	34,6
N° 2 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive sauvage variété « Meslal » de Zoumi obtenu par décantation, automne 1936	2,10	34,9	34,6
N° 3 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936.....	4,30	34,9	34,6
N° 4 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Teronal obtenue par décantation automne 1936.....	6,20	34,9	34,6
N° 5 Cercle de Zoumi : H. d'olive de Teronal, tribu de Setta, obtenue par décantation, automne 1936	6,60	34 9	34 6
N° 6 Inspection d'Ouezzan : H. provenant de l'huilerie européenne de Villiers, à Ouezzan.....	2,10	34,9	34,6
N° 7 Meknès : H. d'olive indigène	1,25	34,9	34,6
N° 8 Meknès : H. d'olive indigène : Beni Amar.....	1,98	34,9	34,6
N° 9 Meknès : H. d'olive indigène : Moulay Idriss.....	2,25	34,9	34,6
N° 10 Meknès : H. d'olive européenne : Ferrus Sidi-Saïd	2,75	34,9	34,6
N° 11 Meknès : H. d'olive européenne : Luco Beni Amar.....	1,70	34,9	34,6
N° 12 Meknès : H. surfine Huilerie Jobert Moulay Idriss.....	0,80	34,9	34,6
N° 13 Fez : Mohamed Mernisi 1 ^{re} pression	1,41	34,9	34,6
N° 14 Fez : Mohamed Mernisi 2 ^e pression	1,70	34,9	34,6
N° 15 Fez : H. vierge 1936, huilerie Saboni à Dalslet	3,25	34,9	34,6
N° 16 Fez : H. de pression 1936, huilerie Saboni à Dalslet	6	34,9	34,6
N° 17 Fez : H. de résidu 1936	7,10	34,9	34,6
N° 18 Fez : H. 1 ^{re} pression Delmar Fez	1	34,9	34,6
N° 19 Fez : H. 2 ^e pression Delmar Fez.....	1,55	34,9	34,6
N° 20 Fez : H. 3 ^e pression Delmar Fez.....	1,70	34,9	34,6
N° 21 Fez : H. de résidu Moulay Ismail ben Abdevselen, à Sefrou	4,50	34,9	34,6
N° 22 Fez : H. vierge 1936.....	0,70	34,9	34,6
N° 23 Fez : H. de 2 ^e pression 1936	8,25	34,9	34,6
N° 24 Marrakech : Soc-Oléicole de Marrakech 1936	1,75	34,9	34,6
N° 25 Marrakech : H. vierge coop. oléicole Cannelet 1936	0,80	34,9	34,6
N° 26 Marrakech : H. de grignon Soc-Oléicole Marrakech.....	13,1	34,9	34,6
N° 27 Marrakech : H. indigène : Si Aman	5,64	34,9	34,6
N° 28 Marrakech : H. indigène région d'Aïtourir	5,90	34,9	34,6
N° 29 Bougie : H. vierge 1936	0,27	34,9	34,6
N° 30 Amara : H. vierge 1936	0,20	34,9	34,6
N° 31 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 1 ^{re} pression	0,31	34,9	34,6
N° 32 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 2 ^e pression	1,15	34,9	34,6
N° 33 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 3 ^e pression	2,25	34,9	34,6

§ 2. TENSION SUPERFICIELLE D'AUTRES HUILES

TABLEAU II

<i>Nature de l'huile</i>	<i>Acidité en acide oléique</i>	<i>Méthode par arrachement</i>	<i>Méthode des gouttes</i>
Sésame.....	4,30	35,4	35
Coton	0,20	35,1	34,5
Arachide.....	0,40	36,9	36,3
Colza.....	5,10	36,5	36,2

On voit que, quelle que soit la nature de l'huile, sa composition chimique et l'acidité qu'elle présente, la tension superficielle est très peu variable et incapable, semble-t-il, de caractériser aucune d'elles.

Le fait avait été signalé par **M. P. Woog** (14) puis par **M. Canals** et **Ramahenina Ranaivo** (14) dont les expériences ont porté sur un nombre plus considérable d'huiles différentes. Seule, l'huile de ricin n'appartiendrait pas à la série, le chiffre indiqué est de 43,6 dynes, alors que dans les mêmes conditions l'huile d'olive aurait donné 34,6 dynes (13).

On voit également que les méthodes donnent des résultats légèrement différents ; nous l'avons déjà signalé.

La tension superficielle d'un liquide varie avec la température suivant la fonction

$$T = T_0 (1 - \gamma t)$$

Pour l'huile d'olive, l'expression devient :

$$T = 36,8 - 0,11t \quad (13)$$

Ce qui permet de comparer facilement les résultats obtenus à des températures différentes par divers expérimentateurs.

CHAPITRE III

ÉQUILIBRE SUPERFICIEL D'UNE ÉMULSION D'HUILE D'OLIVE

§ 1. **GÉNÉRALITÉS.** La tension superficielle d'un liquide est non seulement modifiée lorsqu'on y dissout une substance quelconque, les changements dépendant aussi bien de la nature du corps dissous que de la concentration, mais encore la composition de la couche superficielle est différente de celle de la masse liquide.

Gibbs a déduit du deuxième principe de la thermodynamique (16), que les substances qui abaissent la tension superficielle doivent se concentrer dans la pseudo-membrane dont elles diminuent l'énergie superficielle. C'est pour cette raison qu'elles sont pratiquement tensio-actives ou comme l'on dit ordinairement, *capillairement actives*. Toutefois, si qualitativement il en est ainsi, la vérification de la formule de **Gibbs**, tentée par Miss **Benson, Donnan** (17) puis **Lewis** (18) n'a donné qu'un accord médiocre. Néanmoins, ainsi que **M. Dubrisay** l'a récemment fait remarquer (19), toutes les particularités que la formule de **Gibbs** permettait de prévoir ont été vérifiées par l'expérience.

§ 2. **CHUTE DE LA TENSION SUPERFICIELLE EN FONCTION DU TEMPS.** Pour ces solutions de substance

tensio-actives, on doit s'attendre, d'après la remarque faite plus haut; à ce que les méthodes statiques de détermination donnent des résultats différents des méthodes cinématiques. **M. Lecomte du Noüy** l'a étudié expérimentalement (20) : immédiatement après agitation d'une solution, la tension superficielle a sa valeur la plus forte, qu'il appelle » *tension dynamique* ». En faisant croître progressivement le temps de repos, il a observé que les valeurs trouvées décroissent pour atteindre finalement, au bout d'un temps plus ou moins long qui dépend du volume de la solution et de la surface d'adsorption, une valeur constante qui mesure la *tension statique*.

§ 3. **MINIMAS STATIQUES.** La façon dont varie cette tension statique a été également étudiée par **M. Lecomte du Noüy** (20) qui, à cette occasion, indique la nécessité, dans des expériences comparatives, d'utiliser des récipients rigoureusement calibrés, offrant pour un même volume une même surface d'adsorption. En opérant sur des solutions extrêmement diluées afin que les molécules dissoutes puissent toutes se répartir à la surface en une couche monomoléculaire, il a constaté trois minimas. Ces minimas s'interprètent facilement dans l'hypothèse de **Langmuir** (1). Ils correspondent aux trois positions que peut occuper une molécule, supposée parallélipédique. Lorsque la solution est le moins diluée, les molécules sont dressées, elles sont couchées selon la dimension intermédiaire pour le deuxième minima, enfin elles reposent sur leur plus large surface pour le troisième minima.

M. Lecomte du Noüy a déterminé, ainsi les dimensions de la molécule d'oléate de sodium pour laquelle il trouve respectivement :

12,30 10^{-8} cm, 7,56 10^{-8} cm et 6,64 10^{-8} cm.

Il s'agit bien là d'autre chose que d'une hypothèse toute gratuite puisqu'en calculant par cette méthode le nombre

d'**Avogadro**, la valeur trouvée est identique à celles données par les meilleures méthodes.

§ 4. APPLICATION AU CAS DE L'HUILE D'OLIVE.

Le même procédé nous permet d'essayer de déterminer l'ordre de grandeur d'une molécule d'huile d'olive. Le problème est un peu plus complexe puisqu'une telle huile est un mélange de glycérides mixtes, avec une petite quantité d'acides gras libres, et nous ne pourrions prétendre qu'à une moyenne.

La première condition à réaliser est de trouver un solvant, dont la tension superficielle soit nettement plus élevée que celle de l'huile d'olive, afin de pouvoir observer une chute de tension appréciable. Les solvants organiques, dont la tension superficielle est comprise entre 30 et 40 dynes ne conviennent pas. Par contre on obtient d'excellents résultats avec une solution alcaline (soude, potasse, ammoniaque carbonates alcalins). Le titre de la solution, à condition de ne pas être trop élevé pour saponifier l'huile, importe peu.

§ 5. MODE OPÉRATOIRE.

Voici comment nous avons opéré. Nous sommes parti d'une émulsion d'huile à 1 centimètre cube pour mille. Il est essentiel qu'elle soit très homogène, sous peine d'obtenir des résultats inexacts ; on obtient cette homogénéité par agitation mécanique d'une dizaine de minutes. Cette émulsion était successivement diluée au titre voulu selon la technique indiquée par M. **Lecomte du Noüy**. Chaque pipette est rincée avant usage avec l'émulsion à diluer pour éviter la perte de molécules adsorbées par le verre. Les cristallisoirs que l'on a utilisé sont placés sur une petite étagère fixe. Le tensiomètre, monté sur chariot se déplace devant l'étagère sur des rails. On obtient ainsi l'immobilité absolue de la masse liquide nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire.

Au cours des mesures, on observe non seulement les trois minimas, donnant les dimensions des molécules, mais

encore un certain nombre d'autres qui se distinguent facilement des premiers par leur manque de fixité, ce qui permet de les éliminer. Ces abaissements fortuits, déjà signalés par **M. Lecomte du Noüy** s'expliquent par des organisations transitoires de la couche superficielle. Après avoir au cours d'expériences préliminaires, déterminé la concentration approximative correspondant à chaque minima, nous avons préparé des solutions variant d'une façon suffisamment lente autour de ces valeurs pour en obtenir une bonne définition. Un même volume, 8 centimètres cubes de chacune d'elles, était placé dans des cristallisoirs de 5 centimètres de diamètre, recouverts de boîtes de **Pétri** pour éviter les poussières. Les mesures faites après 5 heures de repos ont donné les résultats suivants :

TABLEAU III

<i>Volume d'huile par cm³ d'émulsion</i>	<i>Tension statique</i>	<i>Volume d'huile par cm³ d'émulsion</i>	<i>Tension statique</i>
0,250 10 ⁻⁸ cm ³	74,3 dynes	0,735 10 ⁻⁸ cm ³	71,1 dynes
0,275 —	74,3 —	0,750 —	67,1 —
0,300 —	74,3 —	0,765 —	68 —
0,325 —	74,2 —	0,775 —	70,1 —
0,350 —	73,9 —	0,800 —	70,6 —
0,360 —	73 —	0,850 —	70,6 —
0,375 —	71 —	0,900 —	70,6 —
0,385 —	72,8 —	0,950 —	70,6 —
0,400 —	71,4 —	0,975 —	70,5 —
0,450 —	74,3 —	0,990 —	67,5 —
0,500 —	74,3 —	1 —	62,7 —
0,650 —	74,3 —	1,15 —	64,3 —
0,700 —	74,3 —	1,25 —	64,8 —
0,725 —	73,8 —	1,50 —	64,88 —

§ 6. **CRITIQUE DES RÉSULTATS.** Dans l'établissement d'une couche monomoléculaire, l'adsorption se fait

non seulement à la surface libre du liquide, mais encore à la surface du verre. Ce fait a été prouvé expérimentalement par **M. Lecomte du Noüy** ; en ajoutant à la solution des billes de verre de surface connue, on obtient le déplacement des trois minima statiques. Dans nos expériences la surface d'adsorption étant de 45 cm^2 55 on en déduit pour la molécule d'huile les valeurs :

6,58	10^{-8} cm
13,17	10^{-8} cm
17,56	10^{-8} cm

M. Lecomte du Noüy avait trouvé pour l'oléate de sodium :

6,64 10^{-8} cm , 7,56 10^{-8} cm et 12,30 10^{-8} cm .

Nous constatons une dimension commune 6,58 contre $6.64 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, une autre légèrement supérieure de $1/8$ environ 13,17 contre $12,30 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Cette différence correspond à notre avis, à l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, dû à la présence du radical CH_3 du glycérol. Enfin la troisième dimension dans l'huile d'olive est le double de celle de l'acide oléique 17,56 contre $7,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Cette différence est due à la présence de trois molécules d'acides liées ensemble dans le triglycéride, au glycérol.

L'huile d'olive est constituée surtout par des glycérides des acides palmitique, oléique, stéarique, etc. ; nous ne pouvons mesurer que la grandeur moyenne des molécules. Les dimensions obtenues semblent se rapprocher beaucoup de celles du trioléide. Mais à ce sujet, remarquons tout d'abord que l'acide oléique représente environ 73 % des acides gras totaux. D'autre part, **M. P. Woog** admet qu'à des corps aussi voisins que le sont les acides gras, doivent correspondre des molécules dont les atomes sont rangés suivant des plans peu différents (14).

Langmuir (1), **Devaux** (21-22-23), puis **P. Woog** (14) avaient déjà mesuré les dimensions des molécules d'huiles. En dissolvant un volume connu d'huile dans le benzène et en disposant une petite partie de la solution sur l'eau, le solvant s'évapore en laissant une couche monomoléculaire d'huile flotter sur l'eau. On mesure la surface de ce film en soufflant dessus un peu de poudre de lycopode. Connaissant le volume d'huile, il est facile de calculer l'épaisseur de la couche monomoléculaire.

Cette méthode ne peut donner qu'une dimension et la moyenne des deux autres. **M. P. Woog** indique pour l'huile d'olive :

hauteur $13,82 \cdot 10^{-8}$ cm
largeur moyenne $10,21 \cdot 10^{-8}$ cm.

L'accord est satisfaisant. Remarquons cependant que ce que **M. P. Woog** appelle la hauteur, n'est pas la plus grande dimension de la molécule, mais celle selon laquelle la molécule s'oriente sur l'eau.

Nous avons tout d'abord déterminé le poids moléculaire de l'huile par cryoscopie avec le benzène comme solvant. Mais cette méthode donne des résultats erronés (24). Nous avons donc déterminé le poids moléculaire moyen par saponification. Nous avons trouvé 871. La densité à la température de nos expériences, donnée par la méthode du flacon est de 0,918. Le volume moléculaire est donc de

$$(6,58 \times 13,17 \times 17,56) 10^{-24} = 1521,925 10^{-24} \text{ cm}^3$$

d'où le nombre d'**Avogadro**

$$N = \frac{871}{1521,925 10^{-24} \times 0,918} = 6,23. 10^{23}$$

Cette valeur, approchant de 2,8 % celle considérée comme la plus exacte : $6,062 \cdot 10^{23}$ donnée par **Millikan**, justifie notre essai de détermination des dimensions de la molécule moyenne d'huile d'olive.

CHAPITRE IV

TENSION INTERFACIALE

§ 1. **GÉNÉRALITES.** Au contact d'un liquide différent, la couche superficielle d'un liquide s'oriente d'une manière analogue à celle que l'on observe à l'air libre ; il entre en jeu une tension dite » tension interfaciale ». Les différentes méthodes indiquées précédemment pour la mesure de la tension superficielle peuvent être utilisées. Nous n'en retiendrons que deux : celles des gouttes parce qu'elle n'exige aucun appareil et celle par arrachement pour sa précision.

Méthodes des gouttes. Une burette nettoyée au mélange sulfo-chromique est remplie d'eau ; on enfonce son extrémité inférieure de quelques millimètres dans l'huile à examiner et on compte le nombre de gouttes correspondant à cinq centimètres cubes (25).

TABLEAU IV
TEMPÉRATURE 19°

ÉCHANTILLONS	Acidité en acide oléique %	Nombre de gouttes pour 5 cm ³ d'eau	Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de NaOH N	2000
N° 1 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive variété « Beri » de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936	4,90	32,5	41	
N° 2 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive sauvage variété « Meslal » de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936	2,10	30	36	
N° 3 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936.....	4,3	32	40	
N° 4 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Teronal obtenue par décantation, automne 1936	6,2	34	44	
N° 5 Cercle de Zoumi : H. d'olive de Teronal, tribu de Setta, obtenue par décantation, automne 1936	6,6	34,5	45	
N° 6 Inspection d'Ouezzan : H. provenant de l'huilerie euro- péenne de Villiers, à Ouezzan.....	2,1	30	36	
N° 7 Meknès : H. d'olive indigène	1,25	29	32	
N° 8 Meknès : H. d'olive indigène : Beni Amar.....	1,98	29,5	33	
N° 9 Meknès : H. d'olive indigène : Moulay Idriss	2,25	30	38	
N° 10 Meknès : H. d'olive européenne : Ferrus Sidi-Saïd	2,75	30,5	39	
N° 11 Meknès : H. d'olive européenne : Lucio Beni Amar	1,70	29,5	32	
N° 12 Meknès : H. surfine huilerie Jobert Moulay Idriss.....	0,80	28	30	
N° 13 Fez : Mohamed Mernisi 1 ^{re} pression	1,44	29	32	
N° 14 Fez : Mohamed Mernisi 2 ^e pression	1,70	29,5	33	
N° 15 Fez : H. vierge 1936, huilerie Saboni à Dalslet	3,25	31	40	
N° 16 Fez : H. de pression 1936, huilerie Saboni à Dalslet	6	34	43	
N° 17 Fez : H. de résidu 1936	1,40	29	31	
N° 18 Fez : H. 1 ^{re} pression Delmar Fez	1,20	29	32	
N° 19 Fez : H. 2 ^e pression Delmar Fez.....	1,55	29,5	33	
N° 20 Fez : H. 3 ^e pression Delmar Fez.....	1,70	29,5	33	
N° 21 Fez : H. de résidu Moulay Ismail ben Abdevselen, à Sefrou	4,50	32	41	
N° 22 Fez : H. Vierge 1936	0,70	28	30	
N° 23 Fez : H. de 2 ^e pression 1936	3,50	31	40	
N° 24 Marrakech : Soc-Oléicole de Marrakech 1936.....	1,75	29,5	33	
N° 25 Marrakech : H. vierge coop. oléicole Cannelet 1936.....	0,80	28	30	
N° 26 Marrakech : H. de grignon Soc-Oléicole Marrakech	13,1	40	56	
N° 27 Marrakech : H. indigène : Si Aman	5,64	33	43	
N° 28 Marrakech : H. indigène région d'Aitourir	5,90	33	44	
N° 29 Bougie : H. vierge 1936	0,20	24	26	
N° 30 Amara : H. vierge 1936	0,27	24	27	
N° 31 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 1 ^{re} pression	0,31	25	27	
N° 32 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 2 ^e pression	1,15	29	32	
N° 33 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 3 ^e pression	2,25	30	38	

Le nombre de gouttes dépend, comme on le voit, de l'acidité et le phénomène est beaucoup plus marqué si l'eau est légèrement alcalinisée.

§ 2. **INFLUENCE DU Ph.** Cette remarque nous a amené à étudier systématiquement la variation du nombre de gouttes en fonction du Ph de la phase aqueuse. Pour mesurer le Ph nous avons utilisé la méthode électrique, qui revient à déterminer par la méthode d'opposition la force électromotrice d'une pile constituée par une électrode à hydrogène contenant le liquide étudié et une électrode au calomel, avec, comme instrument de zéro, un électromètre capillaire.

TABLEAU V

TEMPÉRATURE 19°

Huile d'olive à 0,2 % d'acidité en acide oléique

Ph	0,5	1	1,7	2,6	3	3,8	4,6	5,2	6
Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de solution.....	23	24	22	24	26	26	26	26	26
Ph	7,5	9	9,8	10,2	10,7	11,7			
Nombre de gouttes pour 5cm ³ de solution.....	26	26	29	35	51	350			

Huile d'olive à 1.20 % d'acidité en acide oléique

Ph	0,5	1	1,7	2,6	3	3,8	4,6		
Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de solution.....	25	23	25	26	29	29	29		
Pg	5,2	6	7,5	9	9,8	10,2	10,7		
Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de solution.....	29	29	29	29	32	40	58		

Huile d'olive à 3,5 % d'acidité en acide oléique

Ph	0,5	1	1,7	2,6	3	3,8	4,6		
Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de solution.....	27	26	27	29	31	31	31		
Ph.....	5,2	6	7,5	9	9,8	10,2	10,7		
Nombre de gouttes pour 5 cm ³ de solution.....	31	31	31	31	35	48	67		

Ce tableau montre que :

1° entre $\text{Ph} = 3$ et $\text{Ph} 9,8$ le nombre de gouttes pour 5centimètrescubes de solution est rigoureusement constant,

2° entre $\text{Ph}=0,5$ et $\text{Ph}=3$ il semble se produire un minimum dans le nombre des gouttes (entre $\text{Ph}=1$ et $\text{Ph}=1,7$, les différences sont d'ailleurs peu marquées,

3° du côté des Ph alcalins au-delà de $\text{Ph}=9$, le nombre de gouttes augmente considérablement (à $10,2 : 35$ à $10,7 : 51$). Nous avons examiné, d'autre part, des huiles dont l'acidité est différente. Comme on peut en juger, l'allure de la variation du nombre de gouttes est la même, et l'on constate seulement un décalage, le palier restant sensiblement le même.

§ 3. **MÉTHODE DU TENSIONNOMÈTRE** (26-27-28). Cette méthode, beaucoup plus précise, nous a retenu plus longtemps. Nous avons suivi la technique de **M. Vellinger** dans ses recherches sur les huiles minérales. La solution aqueuse, amenée au Ph voulu, est disposée dans un bécber soigneusement lavé. On mesure la tension superficielle qui, si les opérations ont été correctement conduites, est supérieure à 73 dynes. L'anneau du tensionnometre est ensuite enfoncé dans la solution à la surface de laquelle on verse l'huile avec soin. La couche d'huile doit au moins avoir 1 centimètre d'épaisseur sinon la pellicule soulevée par l'anneau risque d'entrer en contact avec la surface libre de l'huile, ce qui fausserait le résultat. Cette opération terminée on presse sur le déclic d'un chronographe et l'on fait la mesure dans le sens eau huile en notant le temps. Ceci fait, on ramène l'anneau du tensionnometre dans la solution aqueuse et on fait une nouvelle mesure et ainsi de suite.

§ 4. **INFLUENCE DU TEMPS**. La tension interfaciale du système huile et eau varie avec le temps. Voisine de 20 dynes pour l'huile d'olive normale elle tend rapidement

vers 0. En opérant comme il vient d'être dit, on obtient une série de valeurs permettant de tracer la courbe de tension interfaciale au temps 0, que nous avons arbitrairement adopté.

§ 5. INFLUENCE DE L'ACIDITÉ DE L'HUILE.

Les échantillons d'huile que nous avons utilisés ont été préparés en incorporant à une de nos huiles, les acides gras que nous en avons préalablement extraits par saponification d'une partie de l'huile elle-même. Nous n'avons pu dépasser 5 % d'acidité ; à une teneur supérieure, la chute de tension était en effet si rapide qu'il était impossible de faire des mesures correctes.

TABLEAU VI

TEMPÉRATURE 19°

Acidité de l'huile exprimée en acides libres % (1)

	0,2	0,5	1	2	3	4	5
<i>Ph</i>	<i>Tension interfaciale en dynes</i>						
0,3	20	19,9	19,8	19,6	19,4	19,3	19,1
1,2	19,7	19,6	19,5	19,4	19,3	19,2	19
2,5	20,2	20	19,8	19,7	19,5	19,3	19,2
3,7	20,5	20,4	20,3	20,1	19,7	19,6	19,4
4,8	21	20,8	20,5	20,2	20	19,8	19,6
5,5	21,1	20,9	20,6	20,1	19,8	19	18,8
6,2	20,1	19,8	19,5	19,1	18,7	18,3	17,9
7,1	18,8	18,4	17,9	17,3	16,8	16,2	15,5
8,4	14,3	13,9	13,5	13	12,7	12,1	11,4
9,5	11,3	10,5	9,6	8,7	8	7,6	6,9
10,2	8,2	7,6	6,8	5,9	5,1	4,5	3,8
10,8	6,1	5,6	4,9	4,1	3,2	2,1	1,2
11,2	3,3						

(1) L'huile originale avait une acidité libre correspondant à 0,2 % d'acide oléique. Nous avons, par des apports d'acides gras, progressivement augmenté l'acidité suivant les chiffres indiqués sur le tableau.

On voit ainsi que :

1° la tension interfaciale dépend donc de l'acidité de l'huile,

2° les différences observées sont d'autant plus grandes que la phase aqueuse est plus alcaline, remarque utilisée par M^{lle} Roy (29) pour étudier le vieillissement de l'huile de ricin.

§ 6. **AUTRES HUILES.** Nous avons fait la même étude sur les huiles de colza, de coton, d'arachide et de sésame (température 19°).

TABLEAU VII

Huile d'arachide, acidité 0,4 % en acide oléique

Ph.....	0,3	1,2	2,5	3,7	4,8	5,5	6,2	7,1	8,4	9,5	10,2	10,8
Tension interf. en dynes ...	19,9	19,6	20,1	20,5	20,9	21	20	18,6	14,1	11	7,9	5,8

Huile de coton, acidité 0,2 % en acide oléique

Ph.....	0,3	1,2	2,5	3,7	4,8	5,5	6,2	7,1	8,4	9,5	10,2	10,8
Tension interf. en dynes ...	20	19,7	20,2	20,4	20,9	21	20,2	19,9	14,3	11,2	8,1	6

Huile de sésame, acidité 4,3 % en acide oléique

Ph.....	0,3	1,2	2,5	3,7	4,8	5,5	6,2	7,1	8,4	9,5	10,2	10,8
Tension interf. en dyne: ...	19,3	19,2	19,3	19,7	19,2	18,9	18,1	16	11,9	7,2	4,1	2

Huile de colza, acidité 5,1 % en acide oléique

Ph.....	0,3	1,2	2,5	3,7	4,8	5,5	6,2	7,1	8,4	9,5
Tension interf. en dynes ...	12,4	11,7	12,8	13,1	12,9	12,5	11,1	9	6,2	4,1

Les huiles d'arachide, de coton, de sésame ont des tensions interfaciales comparables à celle de l'huile d'olive, la tension interfaciale est proportionnelle à l'acidité de l'huile quelle que soit sa nature ; par contre, l'huile de colza présente une valeur extrêmement différente.

Pour ces mesures la méthode du tensiomètre est la plus convenable.

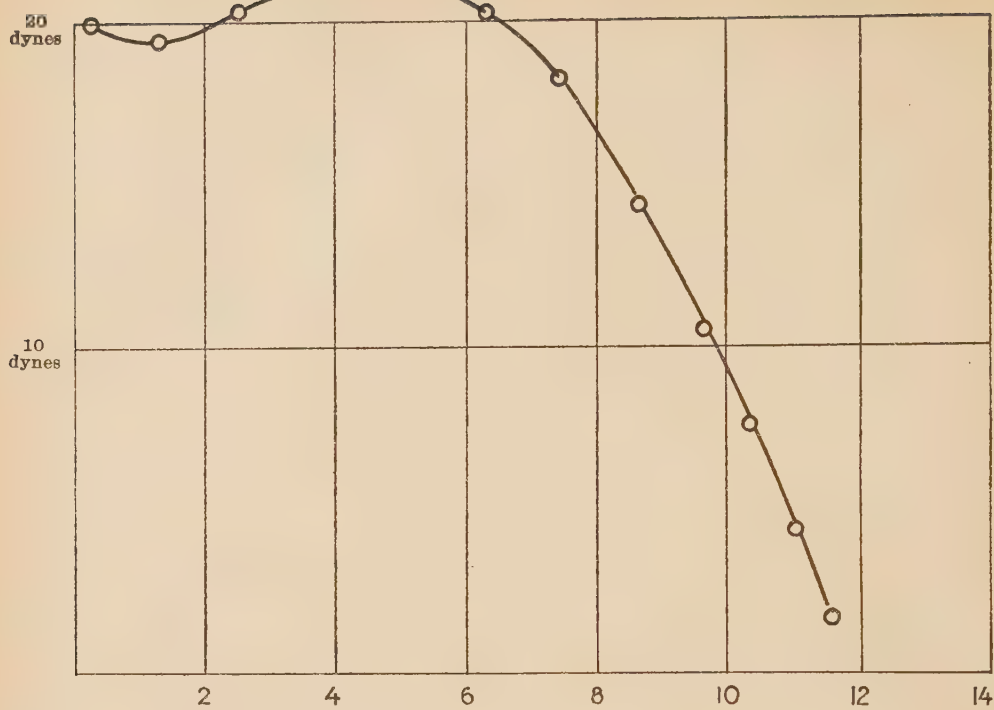
CHAPITRE V

INDICE ÉMULSIF

§ 1. **POUVOIR ÉMULSIF DES HUILES.** **Donnan** a montré (30) que la tension interfaciale entre l'eau et un liquide organique avec lequel elle ne se mélange pas : pétrole, benzène, huile de vaseline, est fortement abaissée lorsque le liquide organique tient en solution un acide gras; cet abaissement devient considérable lorsqu'on ajoute une trace d'alcali à la phase aqueuse. **Donnan** attribua ce phénomène à la formation d'une pellicule de savon à la surface de séparation des deux liquides. De fait, le phénomène ne se produit qu'avec des acides gras et peut se rattacher à la propriété qu'ont les solutions savonneuses d'émulsionner dans l'eau les liquides organiques, c'est-à-dire à leur « *pouvoir émulsif*. »

Cette méthode permet de distinguer un acide gras de ses homologues et de l'identifier. C'est ce qui s'est produit pour l'acide daturique pris d'abord pour un mélange d'acide palmitique et stéarique (31).

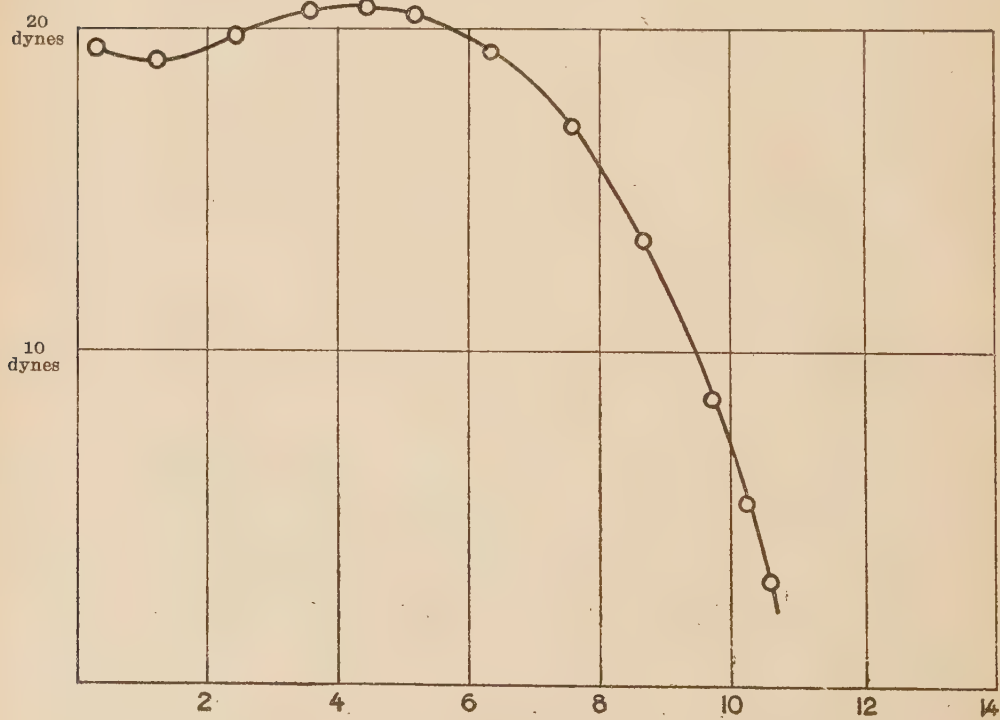
§ 2. **INDICE ÉMULSIF.** Il est possible de déterminer pour chaque acide gras un indice capillaire que l'on peut ainsi obtenir : on mesure le volume des gouttes formées au moyen d'une même burette au sein d'une même solution benzénique de l'acide étudié, d'une part avec de l'eau pure,



H
c
d'ac

(fig

Ph



Hu
c
2
d'ac

(fig

Ph

0
nes

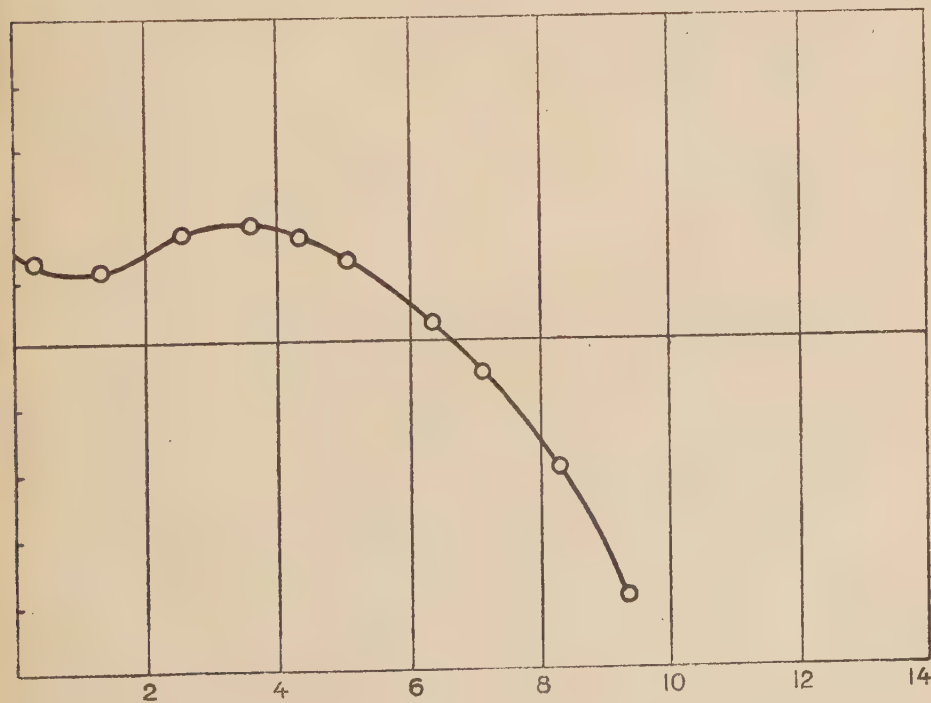


Huile
à 5 %
d'acidité

(fig. 3)

Ph

0
nes



Huile
de
Colza

(fig. 4)

Ph

0
nes

d'autre part avec une solution sodique de titre connu. Le rapport de la différence des deux chiffres trouvés au volume des gouttes d'eau est un nombre qui diffère nettement d'un acide à l'autre et le caractérise : **M. Dubrisay** l'appelle *Indice émulsif* (31-32-33).

En opérant avec de la soude N/800. **M. Dubrisay** a obtenu les résultats suivants :

Acide laurique 30
Acide myristique 34
Acide palmitique 93
Acide stéarique 99.

Un essai d'application de la méthode a été fait dans un cas pratique par **M. Dubrisay**. Il a pu distinguer le véritable beurre de cacao de ces divers succédanés (33). Dans les conditions de l'expérience les différents beurres de cacao avaient un indice voisin de 67, ceux de leurs succédanés variant de 59 à 5, donc étaient nettement différents. **M. Marcelin** a appliqué également cette méthode pour identifier plusieurs huiles végétales (34).

§ 3. INDICE ÉMULSIF DE L'HUILE D'OLIVE.

Nous avons déterminé sur nos différents échantillons d'huile l'indice émulsif.

Mode opératoire : L'huile est dissoute de manière à constituer une solution à 1 % dans le benzène cristallisable pur. A l'aide d'une burette graduée, nous mesurons le volume de l'eau, puis de solution de soude, correspondant à un nombre invariable de gouttes, 100 par exemple. L'indice émulsif est calculée selon la formule indiquée précédemment.

Influence du titre de la solution alcaline.

Nous avons déterminé, à la température de 19° sur un même échantillon d'huile, les indices émulsifs obtenus avec des solutions de soude de différents titres.

TABLEAU IX

<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Titre de la solution utilisée</i>	<i>Volume de 5 gouttes de solution de soude</i>	<i>Indice émulsif</i>
1,08	N/50	0,14 cm ³	87
1,08	N/100	0,17 cm ³	84
1,08	N/300	0,32 cm ³	78
1,08	N/600	0,43 cm ³	61
1,08	N/1000	0,56 cm ³	48
1,08	N/1500	0,70 cm ³	35
1,08	N/2000	0,80 cm ³	25

Pour la commodité des manipulations, il faut que l'indice émulsif soit assez élevé : en effet, si la valeur de l'indice est faible, les volumes d'eau et de solution alcaline étant très voisins, la moindre erreur prend une grosse importance, mais d'autre part, si l'indice est trop fort, le volume de la solution de soude est faible, donc délicat à mesurer exactement. Nous avons choisi arbitrairement le titre N/500 qui semble le mieux répondre à cette série d'exigences incompatibles et nous avons utilisé cette solution pour l'examen de tous les échantillons.

TABLEAU X
TEMPÉRATURE 19°

ÉCHANTILLONS	Acidité en acide oléique %	Volume de 5 gouttes d'eau	Volume de 5 gouttes soude N 500	Indice Emulsif
N° 1 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive variété « Beri » de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936	4,9	1,11	0,42	62
N° 2 Cer les d'Ouezzan : H. d'olive sauvage variété « Meslal » de Zoumi obtenue par décantation, automne 1936	2,1	1,06	0,37	65
N° 3 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Zoumi obtenu par décantation automne 1936	4,3	1,07	0,37	65
N° 4 Cercles d'Ouezzan : H. d'olive de Teronal obtenue par décantationl automne 1936	6,2	1,04	0,37	64
N° 5 Cercle de Zoumi : H. d'olive de Teronal, tribu de Setta, obtenue par décantation, automne 1936	6,6	1,01	0,34	67
N° 6 Inspection d'Ouezzan : H. provenant de l'huilerie européenne de Villiers, à Ouezzan	2,10	1,04	0,38	63
N° 7 Meknès : H. d'olive indigène	1,25	1,05	0,37	64
N° 8 Meknès : H. d'olive indigène : Beni Amar	1,95	1,04	0,37	64
N° 9 Meknès : H. d'olive indigène : Moulay Idriss	2,25	1,08	0,40	63
N° 10 Meknès : H. d'olive européenne : Ferrus Sidi-Saïd	2,75	1,07	0,38	64
N° 11 Meknès : H. d'olive européenne : Luco Beni Amar	1,70	1,04	0,36	65
N° 12 Meknès : H. surfine huilerie Jobert Moulay Idriss	0,80	1,06	0,37	65
N° 13 Fez : Mohamed Mernisi 1 ^{re} pression	1,41	1,08	0,38	65
N° 14 Fez : Mohamed Mernisi 2 ^e pression	1,70	1,08	0,37	64
N° 15 Fez : H. vierge 1936, huilerie Saboni à Dalslet	3,25	1,05	0,38	63
N° 16 Fez : H. de pression 1936, huilerie Saboni à Dalslet	6	1,06	0,36	66
N° 17 Fez : H. de résidu 1936	7,10	10,6	0,37	65
N° 18 Fez : H. 1 ^{re} pression Delmar Fez	1	1,08	0,39	64
N° 19 Fez : H. 2 ^e pression Delmar Fez	1,55	1,13	0,33	62
N° 20 Fez : H. 3 ^e pression Delmar Fez	1,70	1,07	0,38	64
N° 21 Fez : H. de résidu Moulay Ismail ben Abdevselen, à Sefrou	4,50	1,06	0,37	65
N° 22 Fez : H. vierge 1936	0,70	1,06	0,39	63
N° 23 Fez : H. de 2 ^e pression 1936	8,50	1,03	0,35	66
N° 24 Marrakech : Soc-Oléicole de Marrakech 1936	1,75	1,08	0,39	64
N° 25 Marrakech : H. vierge coop. oléicole Cannelet 1936	0,80	1,11	0,42	62
N° 26 Marrakech : H. de grignon Saint-Oléicole Marrakech	13,1	1,01	0,33	68
N° 27 Marrakech : H. indigène : Si Aman	5,64	1,06	0,37	65
N° 28 Marrakech : H. indigène région d'Aïtourir	5,90	1,07	0,37	64
N° 29 Bougie : H. vierge 1936	0,27	1,01	0,39	61
N° 30 Amara : H. vierge 1936	0,20	1,05	0,38	63
N° 31 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 1 ^{re} pression	0,31	1,07	0,38	64
N° 32 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 2 ^e pression	1,15	1,04	0,37	64
N° 33 Tunis : Office tunisien de l'huile d'olive 3 ^e pression	2,25	1,02	0,34	66

On peut conclure que l'indice émulsif varie relativement peu suivant l'origine et la nature de l'échantillon examiné. Sa valeur 61-68 peut être considérée comme un caractère propre à l'huile d'olive.

§ 4. INDICE ÉMULSIF DE DIVERSES HUILES

Toutes les huiles sont d'ailleurs définies par un indice émulsif particulier, sauf les huiles minérales. Ces dernières sont, en effet, des mélanges d'hydrocarbures sans glycérides ni acides gras. Il est à prévoir et l'expérience le confirme entièrement, qu'il est impossible de déterminer un indice émulsif pour l'huile de vaseline, employée dans la falsification de l'huile d'olive. Cette méthode d'identification ne peut donner de résultat qu'avec des huiles végétales.

Indice émulsif des huiles servant à frauder l'huile d'olive

TABLEAU XI

TEMPÉRATURE 19°

<i>Nature de l'huile</i>	<i>Acidité en acide oléique %</i>	<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Volume de 5 gouttes de soude N/500</i>	<i>Indice émulsif</i>
Huile de colza	5,1	0,86 cm ³	0,42 cm ³	51
Huile de sésame ...	4,3	1,05 cm ³	0,44 cm ³	58
Huile d'arachide...	0,4	1,07 cm ³	0,815 cm ³	24
Huile de coton	0,2	1,06 cm ³	0,92 cm ³	13

§ 5. INDICE ÉMULSIF D'UN MÉLANGE D'HUILES

Nous avons recherché par la même technique l'indice émulsif de l'huile d'olive mélangée à des quantités croissantes d'huiles végétales servant à la falsifier.

TABLEAU XII

TEMPÉRATURE 19°

Mélange d'huile d'olive et d'huile de coton

<i>Taux de l'huile de coton dans l'huile d'olive</i>	<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Volume de 5 gouttes de soude N/500</i>	<i>Indice émulsif</i>
50 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
40 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
30 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
20 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
10 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
5 %	1,02 cm ³	0,79 cm ³	22
1 %	1,04 cm ³	0,78 cm ³	23
0,5 %	1,08 cm ³	0,80 cm ³	28
0,1 %	1,08 cm ³	0,70 cm ³	35

TABLEAU XIII

TEMPÉRATURE 19°

Mélange d'huile d'olive et d'huile d'arachide

<i>Taux de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive</i>	<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Volume de 5 gouttes de soude N/500</i>	<i>Indice émulsif</i>
50 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
40 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
30 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
20 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
10 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
5 %	1,06 cm ³	0,80 cm ³	25
1 %	1,09 cm ³	0,80 cm ³	27
0,5 %	1,09 cm ³	0,74 cm ³	31
0,1 %	1,10 cm ³	0,71 cm ³	35

TABLEAU XIV

TEMPÉRATURE 19°

Mélange d'huile d'olive et d'huile de colza

<i>Taux de l'huile de colza dans l'huile d'olive</i>	<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Volume de 5 gouttes de soude N/500</i>	<i>Indice émulsif</i>
50 %	0,8 cm ³	0,38 cm ³	52
40 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52
30 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52
20 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52
10 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52
5 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52
1 %	1,04 cm ³	0,52 cm ³	52

TABLEAU XV

TEMPÉRATURE 19°

Mélange d'huile d'olive et d'huile de sésame

<i>Taux de l'huile de sésame dans l'huile d'olive</i>	<i>Volume de 5 gouttes d'eau pure</i>	<i>Volume de 5 gouttes de soude N/500</i>	<i>Indice émulsif</i>
50 %	1,05 cm ³	0,44 cm ³	57
40 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57
30 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57
20 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57
10 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57
5 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57
1 %	1,03 cm ³	0,42 cm ³	57

§ 6. INDICE ÉMULSIF DES HUILES CAMPHRÉES.

Par la même méthode, nous avons étudié l'huile camphrée

préparée avec du camphre naturel et du camphre synthétique.

Huile camphrée, camphre naturel 39

Huile camphrée, camphre synthétique 39

Nous obtenons le même indice émulsif quelle que soit la nature du camphre. C'était à prévoir : les groupements OH des acides gras agissant de la même façon vis-à-vis de la tension interfaciale, quelle que soit leur position par rapport à la chaîne carbonée.

AVANTAGE DE CETTE MÉTHODE

L'indice émulsif d'un mélange d'huile d'olive avec un de ses succédanés étant jusqu'à moins de 1 % inférieur à celui de l'huile d'olive pure pourra servir à reconnaître la falsification. Nous avons là un moyen de déceler les fraudes bien supérieur à ceux actuellement utilisés. Ces méthodes sont de deux sortes, les unes générales : indices d'iode, d'acidité, de Crismer, de saponification, employées pour toutes les huiles, les autres particulières. Dans le cas de l'huile d'olive on emploie les réactions de Villavechia Fabrus, de Camoin pour déceler l'huile de sésame, celle Hapfen pour l'huile de coton, celle de Blarez pour l'huile d'arachide. Toutes ces méthodes ne permettent pas de déceler moins de 10 % d'impuretés.

CONCLUSIONS

La tension superficielle est une grandeur physique dépendant de l'orientation des molécules dans la couche superficielle. Les diverses méthodes employées pour la mesurer ne sont pas équivalentes et le facteur temps joue un grand rôle.

L'étude de la tension superficielle des huiles montre :

1° quelle est la même pour les divers échantillons d'une même huile à la même température;

2° qu'elle diffère très peu d'une huile à l'autre suivant son origine, du moins pour les huiles examinées.

La tension superficielle d'une émulsion d'huile d'olive varie en fonction du temps en raison de l'adsorption des molécules d'huile à la surface libre. L'étude de la tension statique; en fonction de la dilution de la solution; montre, pour des solutions suffisamment diluées, l'existence des trois minimas grâce auxquels nous avons pu calculer la valeur moyenne de la molécule d'huile d'olive.

La tension interfaciale entre l'eau et l'huile varie en fonction de l'acidité de l'huile et du Ph de la phase aqueuse.

L'indice émulsif d'une solution benzénique d'huile, déterminée au moyen des tensions interfaciales de l'eau et d'une solution alcaline, est une constante qui peut servir à la caractériser.

L'indice émulsif de l'huile d'olive est supérieur à celui des autres huiles, sa détermination peut servir à reconnaître l'adultération ; l'indice s'abaisse très rapidement lorsqu'on introduit dans l'échantillon examiné, une certaine quantité de ces huiles. Dans le cas de mélanges, s'il s'agit avec l'huile d'olive, d'huile d'arachide, de sésame, de colza,

on retrouve sensiblement l'indice émulsif de l'huile adultérante (indice le plus bas des huiles du mélange) jusqu'à la proportion de 5 %. De 5 % à 1 %, l'indice se relève légèrement, mais demeure très inférieur à l'indice de l'huile d'olive pure.

Pour les mélanges huile d'olive-huile de coton, l'indice est légèrement supérieur à celui de l'huile de coton, du moins jusqu'au mélange à parties égales. Le fait peut être dû à l'indice particulièrement bas de l'huile de coton. Seule, l'huile de vaseline ne peut abaisser l'indice émulsif de l'huile d'olive, la présence de groupements actifs faisant défaut dans une huile minérale.

La détermination de l'indice émulsif de l'huile d'olive est donc un moyen sûr, le plus sensible que nous puissions trouver pour déceler les falsifications de l'huile d'olive et cette méthode ne nécessite qu'un matériel réduit. Il y aurait donc lieu d'espérer qu'elle entre un jour dans l'analyse industrielle.

VU :

Le Président de thèse,
SEYOT.

VU

ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
PASTUREAU.

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 7 décembre 1937.

Le Recteur de l'Académie,
BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE

1. LANGMUIR : *Chemical and Metallurgical Engineering*, New-York, 1916, t. **15**, p. 468. *Journal of the American Ceramic Society*, U. S. A., 1916, t. **38**, p. 2221, et 1917, t. **39**, p. 1848.
2. DUBRISAY : *Phénomènes colloïdaux* (Armand Collin, Paris, 1936).
3. FREUNDLICH : *Kapillarchemie*, p. 1-15 (Leipzig, 1909).
4. LORD RAYLEIGH : « On the tension of water surfaces clean and contaminated », *Phil. Mag.*, 1890, t. **30**.
5. — « On the capillary phenomena of jets » (*Proc. Roy. Soc. Lond.*) 1879, t. **29**.
6. SUGDEN : « The influence of the orientation of surface molécule on the surface tension of pure liquide », *Journal chemic. Soc. Lond.*, 1924, t. **125**, 1926, t. **127**.
7. F. HERCIK : *La tension superficielle en biologie et en médecine*, Th. Steinkopff, Leipzig, 1934.
8. TATE : « On the magnitude of a drop of liquid », *Phil. Mag.*, 1859, t. **27**.
9. LEDUC et SACERDOCE : « Sur la cohésion des liquides », C. R. Acad. Sc., 1902, t. **134**, et *J. de Phys.*, 1902.
10. LECOMTE DU NOÛY : « Une nouvelle méthode de mesure de certaines dimensions moléculaires », *J. de Phys. et du Radium*, 1925, t. **6**, p. 145.
11. DUBRISAY : *Mémorial des Sciences Physiques*, 1929, fasc. 8, p. 2. Gauthier-Villars, Paris.
12. LECOMTE DU NOÛY : *Equilibre superficiel des solutions colloïdales* (monographie de l'institut Pasteur). Masson, Paris, 1929.
13. RAMAHENINA RANAIVO : *La tension superficielle des huiles* (thèse, Montpellier, 1933).
14. P. WOOG : *Contribution à l'étude du graissage : onctuosité, influence moléculaire* (Thèse, Paris, 1926),

15. CANAL et RAMAHENINA RANAIVO : *J. de pharmacie et de chimie*, 1933, t. **32**, p. 505-588, 1935, p. 151.
 16. GIBBS : *Scientifical Paper*, p. 219, vol. 1.
 17. DONNAN et BARKER : « An experimental investigation of Gibbs thermodynamie theory of interfacial concentration », *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1911, t. **85**.
 18. LEWIS : « On Gibb's Theory of surface concentration », *Phil. Mag.*, 1908, t. **15**, 1909, t. **17**.
 19. DUBRISAY : *Application des mesures capillaires à l'étude des mélanges d'acides gras*, C. R. Ac. Sc., 1925, t. **180**, p. 1060 et 1142.
 20. LECOMTE DU NOÛY : *Equilibres superficiels des solutions colloïdales* (monographie de l'Institut Pasteur). Masson, Paris, 1929.
 21. DEVAUX : P. V. de la Société physique et de sciences naturelles de Bordeaux, 1903.
 22. — *Bulletin de la Société chimique de France* (1904, p. 24).
 23. — *Revue générale des sciences* (1913, p. 143).
 24. M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS : *Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins et influence des corps dissous sur l'abaissement du point de congélation dans le benzène et le nitrobenzène*, thèse, Paris, 1929.
 25. RAMAHENINA RANAIVO : *La tension superficielle des huiles* (thèse, Montpellier, 1923).
 26. WEISS et VELLINGER : *Compte rendu Ac. Sc.*, 1929, t. **188**, p. 901.
 27. — *Ann. des comb. liquid.*, 1929, n° 4.
 28. — Congrès du graissage (Strasbourg, 1931).
 29. M^{lle} ROY : *Contribution à l'étude du vieillissement de l'huile de ricin* (Publ. du Ministère de l'Air, n° 40).
 30. DONNAN : « Uber die Natur den Leifenemulsionen », *Zeit. für Phys. Chem.*, 1918, t. **31**.
 31. DUBRISAY : « Application des mesures capillaires à l'étude des mélanges d'acide gras », C. R. Acad. Sc., 1925, t. **180**, p. 1060 et 1142.
 32. — *Memorial des Sciences Physiques*, fasc. 8. Gauthier-Villars, Paris.
 33. — « Application des mesures capillaires à l'étude des mélanges d'acides gras », C. R. du 5^e congrès de chimie industrielle, Paris, 1925).
 34. MARCELIN : C. R. Ac. des Sciences, 1934, p. 2073.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

Objet du travail	13
Plan	14

CHAPITRE I^{er}

<i>Tension superficielle : définition, méthodes de mesure</i>	15
I. — Définition	15
II. — Hypothèses explicatives	15
III. — Justification	16
IV. — Influence du temps	16
V. — Principales méthodes de mesure de la tension superficielle	17
VI. — Causes d'erreur	22

CHAPITRE II

<i>Tension superficielle</i>	24
I. — Méthode des gouttes	24
II. — Tension superficielle d'autres huiles	26

CHAPITRE III

<i>Equilibre superficiel d'une émulsion d'huile d'olive</i>	27
I. — Généralité	27
II. — Chute de la tension superficielle en fonction du temps	27
III. — Minimas statiques	28
IV. — Application à l'huile d'olive	29
V. — Mode opératoire	29
VI. — Critique des résultats	30

CHAPITRE IV

<i>Tension interfaciale</i>	33
I. — Généralités : Méthode des gouttes	33
II. — Influence du Ph	35
III. — Méthode du tensiomètre	36
IV. — Influence du temps	36
V. — Influence de l'acidité de l'huile	37
VI. — Autres huiles	38

CHAPITRE V

<i>Indice Emulsif</i>	41
I. — Pouvoir émulsif	41
II. — Indice émulsif des huiles	41
III. — Indice émulsif de l'huile d'olive	42
IV. — Indice émulsif de diverses huiles	45
V. — Indice émulsif d'un mélange d'huiles	45
VI. — Indice émulsif d'huiles camphrées	47
<i>Conclusion,</i>	49

